Studien

über das

Ruthenium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Hans Wiessmann
aus Fürth in Bayern.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 1911.

Erlangen 1911.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

141

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät in Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. M. Nöther.

Dem Andenken meiner Eltern.

Einleitung.

Im Erlanger Laboratorium sind in den letzten Jahren unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Gutbier zahlreiche Arbeiten über die Platinmetalle ausgeführt worden. Diese Untersuchungen haben nicht allein den Zweck, bisher unbekannte Verbindungen, die nun in grosser Anzahl neu hergestellt worden sind, aufzufinden und so die rein chemische Natur jener interessanten und wertvollen Grundstoffe eingehend zu untersuchen: Der Hauptzweck all dieser experimentellen Studien ist, chemisch reine Metalle zu gewinnen und mit Hilfe dieser Präparate die Atomgewichte zu revidieren.

Bisher sind neu bestimmt worden die Atomgewichte von Palladium,[1]) Rhodium[2]) und Iridium.[3])

Mir wurde die Aufgabe zuteil, im Anschlusse an die im Erlanger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über das Ruthenium die Oxyde dieses Elements einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, da Herr Professor Dr. A. Gutbier die Absicht hat, das Rutheniumdioxyd — übrigens, wie wir später sehen werden, die einzige leicht in reinem Zustand zu erhaltende Verbindung dieser Reihe — als Ausgangsmaterial für die

---

1) Diss. Erlangen: Hüttlinger (1907), Dittmar (1909), Renz (1909).

2) Diss. Erlangen: Krell (1906), Woernle (1907), Haas (1908), Gebhardt (1908).

3) Diss. Erlangen: Hoyermann (1910).

Atomgewichtsbestimmung zu verwenden. Infolgedessen war es erwünscht, über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums im allgemeinen und über das Dioxyd im besonderen eingehende Kenntnisse zu sammeln.

Ueber den Erfolg meiner experimentellen Studien zu berichten, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Historisches.

Es sei gestattet, zunächst in aller Kürze zusammenzustellen, was bisher über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums bekannt geworden ist.

Wir finden in der Literatur folgende Oxyde beschrieben:

1. Das Ruthenooxyd RuO. Es wurde von Claus[4]) dargestellt, indem er ein Gemisch von einem Mol. Ruthenochlorid und etwas mehr als einem Mol. Natriumkarbonat im Kohlensäurestrom stark glühte und das Glühprodukt mit Wasser auszog. Das Ruthenooxyd blieb hiebei als schwarzgraues Pulver zurück, das sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe löste.

2. Das Ruthenioxyd Ru_2O_3. Claus[5]) erhitzte metallisches Ruthenium in einem Platintiegel an der Luft und erhielt dabei ein Oxyd von der Zusammensetzung Ru_2O_3.

Weiterhin stellte Claus[6]) das Oxyd dar durch Austreiben des Wassers aus dem Ruthenioxydhydrat $Ru(OH)_3$, das er auf verschiedene Weise erhielt:

a) durch Fällen von Ruthenichloridlösung mit Alkalien;

b) durch Behandeln von sog. ruthensaurem Kalium mit Salpetersäure oder Alkohol.

3. Das Oxyd Ru_2O_5. Joly und Debray[7]) stellten die Existenz des Ruthenioxyds kurzweg in Abrede

---

4) Ann. **56**, 257; **59**, 234; **63**, 359.

5) Ann. **59**, 236.

6) J. prakt. Chem. **79**, 41; Ann. **59**, 236; Bull. acad. Pétersb. **7**, 97.

7) Compt. rend. **106**, 328; **113**, 693.

und schrieben den bei der Reduktion des Kaliumruthenats mittels Alkohols und Säuren erhaltenen Produkten die Formel $Ru_2O_5, 2H_2O$ zu. Belege für ihre Angaben bringen weder Claus noch Joly und Debray.

Das gleiche Hydrat gewannen die beiden französischen Forscher, als sie eine Rutheniumtetroxydlösung der Einwirkung diffusen Lichtes aussetzten.[8])

4. Ru_4O_9.[8]) Erhitzten sie aber die Lösung von Tetroxyd, so bildete sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $Ru_4O_9, 2H_2O$.

5. Ruthenoxyd oder Rutheniumdioxyd RuO_2. Erwärmten Joly und Debray die beiden oben erwähnten Hydrate $Ru_2O_5, 2H_2O$ und $Ru_4O_9, 2H_2O$, so erhielten sie Ruthenoxyd.[8])

Claus[9]) hingegen stellte das Dioxyd entweder durch Glühen von Rutheniumsulfid oder Ruthenisulfat dar.

6. Rutheniumsäureanhydrid RuO_3[10]) und

7. Heptoxyd Ru_2O_7[11]) sind beide nicht in freiem Zustand bekannt und existieren nur in Form von Salzen der beiden hypothetischen Säuren H_2RuO_4 und $HRuO_4$.

Endlich sei als letztes Oxyd erwähnt:

8. Das Rutheniumtetroxyd RuO_4. Es bildet sich nach Claus[12]) aus innigen Gemischen von Ruthenichlorid, Kaliumchlorat und überschüssiger Salzsäure oder auch durch Oxydation von Kaliumruthenat mit Chlor.

---

8) Compt. rend. **106**, 328; **113**, 693.
9) Ann. **59**, 236; Bull. acad. Pétersb. **4**,460.
10) Ann. **59**, 237; Bull. acad. Pétersb. **4**,460.
11) Compt. rend. **106**, 1494.
12) Ber. **8**, 339.

Analytisches.

Hauptbedingung war für mich, eine gute Analysenmethode ausfindig zu machen und auszuprobieren, auf welche Weise man die Verbindungen des Rutheniums am einfachsten und doch absolut genau bestimmen könne.

An und für sich sind die Bestimmungsmethoden für alle Platinmetalle und somit auch für das Ruthenium von vornherein dadurch gegeben, dass die Verbindungen dieser Metalle beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert werden.

Ich machte mir diese Eigenschaft zunutze und führte die vorkommenden Bestimmungen alle nach folgendem Prinzip aus:

Die abgewogene Menge Substanz wurde in einem Schiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht und mit dem Mikrobrenner im Wasserstoffstrom erhitzt, der aus chemisch reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt und wie üblich gereinigt und getrocknet wurde. Die Reduktion geht dabei fast augenblicklich unter Flammenerscheinung und Umherspritzen des Materials vor sich. Manchmal schreitet sie, einmal eingeleitet, wie ein Lauffeuer fort. Um ein Versprühen zu vermeiden, wandte G. Leuchs[13]) ein Asbesthaus an, mit dem er eine doppelte Erhitzungsröhre umgab. Ich halte diese Vorsichtsmassregel jedoch nicht für nötig, da bei langsamem Annähern des Brenners an das Schiffchen ebenfalls jegliches Verspritzen verhindert wird.

Die Reduktionen im Wasserstoffstrom wurden sämtlich mit dem Mikrobrenner ausgeführt; reduzierte ich mit dem Bunsenbrenner oder gar dem Teclubrenner, so entstand an der Innenwand der Erhitzungsröhre ein deut-

13) Diss. Erlangen (1909).

licher Metallspiegel, was auf die Flüchtigkeit des Rutheniums im Wasserstoffstrome zurückzuführen ist, natürlich Verluste mit sich brachte und die Analysenresultate beeinflusste.

Das nach der Reduktion zurückgebliebene metallische Ruthenium liess ich im sauerstofffreien Kohlensäurestrom erkalten und brachte es dann zur Wägung.

Ist neben dem Ruthenium Sauerstoff oder Chlor vorhanden, so entweicht bei dem beschriebenen Verfahren der erstere als Wasser, das letztere als Salzsäure.

Ein Vorzug dieses Verfahrens besteht auch darin, dass es möglich ist, mehrere Bestandteile in einer Portion zugleich zu bestimmen. Soll etwa Chlor neben Ruthenium bestimmt werden, so verbindet man das Glasrohr, in dem sich die Analysensubstanz befindet, luftdicht mit zwei Volhard'schen Enten, die mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung enthalten. Der katalytisch gebildete Chlorwasserstoff wird hiedurch quantitativ als Chlorsilber zur Abscheidung gebracht und auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege weiter behandelt.

Bei der Analyse der Hydratniederschläge machte mein Vorgänger G. Leuchs die gleiche Beobachtung wie Joly und Debray. Er fand wie diese „einen je nach der Austrocknung verschiedenen Wasserwert". Und, da sich seine Ergebnisse nie mit Produkten von bestimmter Zusammensetzung deckten, so nahm er an, dass die Resultate durch die Wasserbestimmungen beeinträchtigt werden könnten, falls jene Produkte überhaupt bestimmte Zusammensetzungen besitzen sollten.

G. Leuchs machte deshalb den Vorschlag, auf die Feststellung des Wassergehaltes überhaupt zu verzichten und fährt fort: „Es könnte höchstens Zweck haben, das Wasser im Kohlendioxydstrom auszutreiben und dann zu prüfen, ob den wasserfreien Oxyden die Zusammensetzung Ru_2O_3 oder Ru_2O_5 oder RuO_2 zukommt."

Ich trocknete deshalb bei meinen ersten Versuchen die hergestellten Hydrate nur an der Luft, trieb dann das Wasser im Kohlensäurestrom aus und untersuchte das entstandene Oxyd auf seinen Rutheniumgehalt. Es stimmten aber auch die hiebei sich ergebenden Werte weder unter sich noch mit irgend welchen Formeln überein. Da drängte sich mir die Vermutung auf, dass die Rutheniumbestimmungen durch das in dem nicht vollkommen getrockneten Produkt enthaltene Wasser beeinflusst würden.

Aus diesem Grunde trocknete ich die Hydratniederschläge — die übrigens nicht, wie G. Leuchs annimmt nur in gewissem Sinne, sondern tatsächlich hygroskopisch sind — im Exsikkator über Schwefelsäure, nachdem ich sie vorher in ein tariertes Porzellanschiffchen gefüllt und dasselbe in ein Wägegläschen von bekanntem Gewicht gestellt hatte.

Mein Hauptaugenmerk nun auf den Rutheniumgehalt richtend, bestimmte ich den Wassergehalt nur indirekt aus der Gewichtsabnahme des Produkts beim Erhitzen im Kohlensäurestrom und reduzierte das zurückbleibende Oxyd. Dabei zeigte sich später an auftretenden, silberweissen metallischen Blättchen, die sich dem Aussehen nach als metallisches Ruthenium erkennen liessen, dass beim Austreiben des Wassers manche Hydrate auch ihren Sauerstoff teilweise verloren. Diese Erscheinung entwertete den Vorschlag Leuchs'; für die Bestimmung des Rutheniumgehalts jedoch ist sie ohne Einfluss; denn wenn derselbe auch nicht auf das Oxyd stimmt, so müsste er sich doch mit dem decken, der sich aus dem vollkommen getrockneten Hydrat, von dem ich ausgegangen bin, berechnen lässt. Dies war aber auch nicht der Fall und demnach können die wechselnden Zusammensetzungen der Hydrate nicht Folgen der Analysenmethode sein, sondern bestehen vielmehr nach meiner Ansicht von vornherein aus Gemischen.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial und Ueberführung von metallischem Ruthenium in lösliche Form.

Als Ausgangsmaterial stand mir eine grössere Menge von chemisch reinem Ruthenium zur Verfügung, das die Firma W. C. Heraeus für A. Gutbier nach geheim zu haltendem Verfahren gereinigt und ihm dann überlassen hatte. Ausserdem konnte ich auch das Material noch verarbeiten, das von den Untersuchungen G. Leuchs' übrig geblieben war.

Die erste Forderung war, daraus eine chemisch reine lösliche Rutheniumverbindung herzustellen. Dies ist bei Ruthenium nur auf eine Weise vollständig und bequem möglich: Man führt das Metall bzw. die Rückstände ins Tetroxyd über und verwandelt dieses in die für die Untersuchung zweckdienliche Form.

Claus, der Entdecker des Rutheniums, hat zum ersten Male das Rutheniumtetroxyd bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumruthenat erhalten.

Die von ihm[14]) gegebene Vorschrift lautet kurz folgendermassen:

„Man schmilzt 3 Teile Ruthenium mit 24 Teilen Alkali und 8 Teilen Kalisalpeter in einem Silbertiegel bei schwacher Glühhitze zusammen, giesst die Schmelze aus, löst sie in 48 Teilen Wasser und führt die noch trübe Lösung in eine tubulierte Retorte über, so dass letztere nur zur Hälfte angefüllt wurde. Dann schiebt man den Retortenhals ziemlich weit in ein langes stark gekühltes Glasrohr ein, das mit einem geräumigen, etwas Kalilauge

14) Bull. acad. Pétersb. ,9 7.

enthaltenden Glasballon verbunden ist und leitet durch den Tubus der Retorte einen schnellen Chlorstrom in die Flüssigkeit ein. Hiebei erwärmt sich der Retorteninhalt derartig, dass das gebildete Tetroxyd überdestilliert; es setzt sich an den Wandungen der kalten Röhre in Kristallen ab. Die Operation neigt ihrem Ende zu, wenn in dem Glasballon goldgelb gefärbte Dämpfe, ein Gemisch von Chlor und Tetroxyd, auftreten."

Jas. Lewis Howe[15]) änderte das Claus'sche Verfahren dahin ab, dass er das Metall im Nickeltiegel mit der 3—4fachen Menge von Natriumperoxydgemisch und unter gelegentlichem Umrühren so lange erwärmte, bis die Masse halbflüssig war.

Auch Leidié und Quennessen[16]) haben die Verwendung von Natriumperoxyd empfohlen.

F. Falco[17]) aber fand, dass bei der Oxydation von Ruthenium mit dem erwähnten Peroxyd im Nickeltiegel eine erhebliche Menge von Nickel gelöst wird, die man entfernen muss und, dass der notwendige von Jas. Lewis Howe vorgeschriebene Ueberschuss von Natriumperoxyd sich beim Auflösen des gebildeten Natriumruthenats in Wasser störend bemerkbar macht. Trotz energischer Kühlung mit Eis tritt beim Lösungsprozesse eine so grosse Wärmeentwicklung auf, dass sich ein beträchtlicher Teil des Ruthenats wieder zersetzt.

So angenehm also die Verwendung von Natriumperoxyd wäre, und so schnell auch die Oxydation des Metallpulvers erfolgen würde, so ist doch die Arbeitsweise von Claus der anderen vorzuziehen. Ich schlug deshalb sein Verfahren ein und musste nun zuerst die Frage prüfen, welches das zur Herstellung von Kaliumruthenat günstigste Verhältnis zwischen dem Metallpulver

15) J. Am. Chem. Soc. **23**, 777.
16) Bull. soc. Chim. **27**, 179.
17) Diss. Erlangen (1909).

und den beiden anderen Kaliumverbindungen sei. Hier ergaben auch meine Versuche, dass es nicht von Vorteil ist, pulverförmiges Ruthenium direkt mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat zusammenzuschmelzen, da die Masse im Augenblick des Schmelzens ins Schäumen kommt, somit Verluste an kostbarem Material nur schwer zu vermeiden sind. Es empfiehlt sich auch nicht, das Metallpulver mit dem Kaliumnitrat, gut gemischt, in kleinen Anteilen, dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd zuzufügen, da das Schäumen der Masse durch diese Versuchsanordnung auch nicht verhindert werden kann. Sehr ruhig aber verläuft der Prozess, wenn man zunächst in der Silberschale die nötige Menge von Kaliumhydroxyd schmilzt und in die Schmelze nach und nach abwechselnd Kaliumnitrat und Rutheniumpulver einträgt.

Ein Ueberschuss von Kaliumnitrat ist zwecklos, da das überschüssige Oxydationsmittel nicht gelöst wird, sondern in Form von glänzenden Flitterchen in der geschmolzenen Masse umherschwimmt; es lässt sich zwar durch Zusatz von mehr Kaliumhydroxyd in Lösung bringen, doch erweist sich beides für den eigentlichen Oxydationsvorgang als nutzlos. Aus der grossen Anzahl der von mir ausgeführten Schmelzen konnte ich schliessen, dass 4 Teile pulverförmiges Ruthenium nicht mehr als 33 Teile Kaliumhydroxyd und 4 Teile Kaliumnitrat bedürfen, um quantitativ in Kaliumruthenat übergeführt zu werden.

Da Kaliumruthenat ziemlich hygroskopisch ist, muss die Schmelze schnell abgekühlt werden. Claus hat zu diesem Zweck vorgeschlagen, die flüssige Masse in eine Eisenschale auszugiessen; F. Falco aber hat dieses Verfahren dahin modifiziert, dass er die Schmelze in eine sauber gereinigte gusseiserne Rinne ausgoss, die einen etwas geringeren Durchmesser als der Tubus der später verwendeten Retorte besitzt und sie darin erkalten liess, was sehr schnell vor sich ging. Die Masse lässt sich

aus einer solchen Rinne sehr leicht herausklopfen und zerfällt dabei in einzelne längliche Stücke, die sich infolge ihres geringen Durchmessers bequem in die Retorte einfüllen lassen. So wird eine Zersetzung des Ruthenats nach Möglichkeit vermieden und andererseits bleibt das wenig angenehme Zerkleinern der äusserst harten und hygroskopischen Masse erspart.

Für Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung aber müsste eine Berührung der Schmelze mit Eisen vermieden werden. Zwicker hat daher versucht, die Schmelze durch Eintauchen der Silberschale in eiskaltes Wasser schnell abzukühlen und gefunden, dass sich der Schmelzkuchen unter solchen Bedingungen ebenfalls leicht, aber nur in einem Stücke entfernen lässt. Man muss daher entweder mit viel geringeren Substanzmengen arbeiten, oder die sich leicht loslösende Masse in einer Porzellanschale schnell zerkleinern.

Die Verarbeitung jeder einzelnen Schmelze ist nicht zu empfehlen; ich habe zur Erzielung grösserer Ausbeuten immer eine grosse Menge von Ruthenium in kleinen Portionen in Kaliumruthenat übergeführt, die erkalteten Massen im Exsikkator gesammelt und die Lösung und Behandlung mit Chlor erst vorgenommen, wenn 15—20 gr Metall aufgeschlossen waren. Die einzelnen Stücke erst in Wasser zu lösen und die so erhaltene Flüssigkeit dann in die Retorte zu giessen, ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des gelösten Ruthenats ebenfalls nicht zweckmässig. Die genannte Zersetzung der Ruthenatlösung kann grösstenteils ganz bequem dadurch verhindert werden, dass man die Lösung der Schmelze erst in der Retorte selbst vornimmt, um so mehr, als unter solchen Umständen auch eine viel geringere Menge von Wasser zur Lösung des Materials hinreicht.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Ruthenatlösung benützte Claus den oben schon erwähnten Apparat. Wie jedoch zahlreiche Versuche ergaben, tritt bei seiner

Verwendung stets ein heftiger Geruch nach Tetroxyd auf, ein Zeichen dafür, dass bemerkenswerte Verluste nicht zu vermeiden sind. Dieselben werden dadurch hervorgerufen, dass Claus, da Kork- und Gummiverbindungen infolge der ungemein stark oxydierenden Eigenschaften des Tetroxyds zur Dichtung der Apparate nicht verwendet werden können, überhaupt keine Verbindungsstücke anbrachte.

Als A. Gutbier versuchte, sämtliche Verbindungsstücke durch gasdicht schliessende Glasschliffe zu ersetzen, wurde der Apparat zu unhandlich, und er konstruierte deshalb einen neuen, der allen Anforderungen entspricht, und, da ich ihn bei meinen Untersuchungen verwendete, im Folgenden kurz beschrieben werden soll:

Der Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte von ca. 1¼ l Inhalt, die zur Aufnahme des Kaliumruthenats dient. In den Tubus der Retorte ist mittels Glasschliffs ein Einleitungsrohr eingepasst, das mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung steht. Die Retorte wird durch ein weites Zwischenstück, dessen verjüngtes, etwa 1½ cm weites Ende ein Stück in eine etwa 2 l fassende Glaskugel reicht, mit dieser verbunden. Die Glaskugel, ein Ersatz für die beim Claus'schen Apparat angebrachte ca. 1 m lange Röhre, ruht in einer Mischung von Eis und Kochsalz und besorgt die Verdichtung des Destillats, wobei sie ihrer grossen Oberfläche halber den Vorteil bietet, dass auch die am leichtesten flüchtigen Anteile verdichtet werden.

Retortenhals und Verbindungsstück haben eine immer zunehmende Neigung, um das Abfliessen des teilweise zu roten Tropfen sich verdichtenden Destillats zu erleichtern. Durch die relativ grosse Weite des Verbindungsrohrs ist eine Verstopfung, wie man sie bei gewöhnlichen Retorten beobachten kann, vermieden.

Der Kolben hat einen zweiten Ansatz, der, um jedem Verlust an Tetroxyd vorzubeugen, durch ein längeres

eingeschliffenes Glasrohr mit einer ebenfalls von Kältemischung umgebenen Waschflasche in Verbindung steht. Daran schliesst sich ein mit 30%iger Kalilauge etwa zur Hälfte angefülltes Gefäss und nach diesem noch eine mit verdünntem Alkohol beschickte Flasche, die so geformt ist, dass sie mit einer Wasserstrahlluftpumpe direkt verbunden werden kann.

Bemerken will ich noch, dass man bei den vorhandenen Neigungen der sehr empfindlichen Glasschliffe grosse Vorsicht walten lassen muss, um ein Zerbrechen derselben zu vermeiden.

Beim Aufschliessen des metallischen Rutheniums verfuhr ich folgendermassen:

Ich schmolz in einer flachen Silberschale 33 gr reines Kaliumhydroxyd, löste in der Schmelze etwa 1 gr Kaliumnitrat, von dem ich 4 gr genau abgewogen hatte und gab zur flüssigen Masse vorsichtig und in kleinen Anteilen feinst pulverisiertes Ruthenium, von dem ebenfalls 4 gr genau abgewogen waren. Das Metall wurde von der Schmelze sogleich und ohne dass die Masse ins Schäumen kam oder spritzte, mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen. Ich fuhr mit dem Auftragen von Rutheniumpulver fort, bis Spuren ungelöst blieben, setzte dann abermals 1 gr Kaliumnitrat zu, streute wieder Metall auf und fuhr in dieser Art weiter, bis die abgewogene Menge Ruthenium verbraucht war.

Bei der ganzen Operation wurde die Schmelze durch einen Bunsenbrenner in Fluss erhalten. Durch Regulieren der Flamme lässt sich der Schmelzprozess so leiten, dass einerseits eine zu lebhafte Sauerstoffentwicklung vermieden wird, andererseits aber die für eine ausgiebige Oxydation erforderliche Temperatur erhalten bleibt. Nach $\frac{1}{2}$- bis $\frac{3}{4}$stündigem Erhitzen floss die Schmelze ganz ruhig; die Oxydation war beendigt, und nur wenn das Metall nicht ganz fein pulverisiert war, blieben die grösseren Partikel, mit einer Schichte von Kaliumruthenat über-

zogen, ungelöst zurück. Ich goss den Schaleninhalt in eine blanke, gusseiserne Rinne aus und bewahrte die einzelnen Stücke der Schmelze in einer im Exsikkator stehenden Schale bis zur Verwendung auf. Als ich genügend Material für mehrere Destillationen gesammelt hatte, setzte ich den Apparat zusammen und prüfte ihn auf absolut dichten Verschluss.

Dann öffnete ich die Retorte, liess vorsichtig etwa 60 gr der Schmelze durch den Tubus hineingleiten und gab ungefähr 150 gr kalten Wassers hinzu, um sofort mit dem Einleiten von Chlor zu beginnen, das in einem K i p p'-schen Apparat aus Chlorkalk und Salzsäure dargestellt und in einer mit etwas Wasser gefüllten Waschflasche gewaschen wurde.

Da bei der Einwirkung von Chlor Selbsterwärmung der Flüssigkeit eintritt, stellte ich die Retorte zur Kühlung in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale. Dadurch, dass ich die Lösung des Ruthenats erst in der Retorte und mit kaltem Wasser vornahm, wurde jegliche Zersetzung vermieden und die Ausbeute an Rutheniumtetroxyd bedeutend gesteigert.

Kurz nach dem Einleiten eines lebhaften Chlorstroms färbte sich die orangegelbe Lösung dunkelgrün und ich bemerkte, wie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Tröpfchen in charakteristischer Weise hin- und herbewegten und sich nach und nach zu grösseren Tropfen vereinigten. Dann traten in dem geneigten Retortenhals rotgelbe Dämpfe auf, die sich teilweise schon im Retortenhals selbst, besonders aber in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage zu den Kristallen von Rutheniumtetroxyd verdichteten. Sobald die Bildung von Rutheniumtetroxyd nachliess, erhitzte ich das Wasser in der unter der Retorte angebrachten Schale zuerst auf 90^0 C, später zum Sieden, wodurch ich das Ruthenat soweit als möglich in Tetroxyd überführen konnte.

So verlief die Reaktion sehr regelmässig. Wollte sich, was aber bei der Weite des Chloreinleitungsrohrs nur ganz selten beobachtet wurde, die Röhre infolge übermässiger Salzabscheidung verstopfen, so genügte schnelles Erhitzen des Wassers in der Schale oder Einfüllen von heissem Wasser, um diesem Uebelstande augenblicklich abzuhelfen.

Als sich der Prozess zu verlangsamen schien, trieb ich die im Retortenhals befindlichen, öligen Tropfen des Rutheniumtetroxyds mit einer kleinen russenden Flamme vorsichtig in die Vorlage über, bedeckte den Retortenhals mit einem nassen Tuch und wartete ab, ob im Verlauf von weiteren 10 Minuten eine neue Bildung solcher Tropfen auftrat. Der Schluss der Destillation konnte dadurch festgestellt werden, dass gleichzeitig mit den rot gefärbten Tropfen die charakteristische Farbe des Rutheniumtetroxyds im Retortenhals verschwand und der gelbgrünen Farbe des Chlors Platz machte.

War die gesamte Menge des Rutheniumtetroxyds in die Vorlage übergeführt worden, so begann die höchst unangenehme Arbeit des Auseinandernehmens der Apparatur. Da ich es mit einer chlorgeschwängerten Lösung zu tun hatte und andererseits auch das vollständig chlorfreie Rutheniumtetroxyd höchst gesundheitsschädlich ist, musste ich sehr vorsichtig sein und verfuhr folgendermassen:

Ich entfernte den Chlorentwicklungsapparat und die Waschflasche, reduzierte die in der Retorte befindliche Ruthenatlösung mit Alkohol und nahm die Retorte ab, ohne das Verbindungsstück, das zur ersten Vorlage führt, zu lösen. Dann verband ich das letzte mit Alkohol gefüllte Gefäss des Apparats mit einer Wasserstrahlluftpumpe und saugte nun längere Zeit einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat. Auf diese Weise wurde das lästige Chlor aus dem Apparat selbst quantitativ entfernt, ohne dass Verluste an Tetroxyd entstanden, da

etwa mit übergerissene Dämpfe in der Vorlage vollständig zurückgehalten oder absorbiert wurden.

Heftigere Explosionen, von denen meine Vorgänger zu berichten wissen, sind mir bei der Destillation nicht vorgekommen; wohl aber konnte ich einmal bei der Reduktion von Tetroxydlösung mittels Alkohols eine starke Flammenerscheinung beobachten, auf die ich später noch zu sprechen kommen werde. Zur Explosionsgefahr gesellen sich noch die unangenehmen Eigenschaften des Tetroxyds, seine Flüchtigkeit, die Ursache von oft bedeutenden Verlusten des kostbaren Materials, und sein die Nasen- und Rachenschleimhäute wie auch die Bronchien angreifender Geruch. Bedenkt man zuletzt noch die höchst zeitraubende Arbeit des Aufschliessens bei einer verhältnismässig geringen Ausbeute — es werden etwa $^2/_3$ des Gesamtrutheniums in Tetroxyd übergeführt, $^1/_3$ bleibt als Kaliumruthenat in der Lösung zurück —, so ist es erklärlich, dass selbst Claus[18]) die Untersuchungen über Ruthenium „zeitraubend, schwierig, höchst langweilig und nicht ohne Gefahr für die Gesundheit" nennt.

Herstellung von reinem Tetroxyd RuO_4.

Bei der weiteren Verarbeitung des Rutheniumtetroxyds kann es sich nur um zwei Fälle handeln: Entweder man wünscht, das Tetroxyd selbst rein zu erhalten oder man versucht, das Produkt in Ruthenihalogenid überzuführen.

Im ersten Falle spülte ich das im Verbindungsstück noch befindliche Rutheniumtetroxyd mit lauwarmem Wasser in den Kolben, dessen innere Wände durch Ausschwanken mit ebenfalls lauwarmem Wasser von den anhaftenden Kristallen befreit wurden. Da Ruthenium-

18) J. prakt. Chem. **79**, 480.

tetroxyd schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt, sammelte sich die Hauptmenge der Masse auf dem Boden des doppelhalsigen Kolbens flüssig an und konnte durch mehrfaches Umschütteln mit etwas lauwarmem Wasser vollkommen chlorfrei erhalten werden. Die chlorfreie, geschmolzene Masse goss ich in einen kleinen Kolben und sublimierte sie mehrmals im Vakuum, wobei ich schliesslich reines Rutheniumtetroxyd in prächtig kristallinischem Zustand erhielt.

Reindarstellung von Ruthenichlorid $RuCl_3$.

Dass das Rutheniumtetroxyd nicht längere Zeit aufbewahrt werden kann, geht aus seinen oben öfter schon angeführten Eigenschaften hervor. Es ist am einfachsten, das Oxyd in das Ruthenichlorid bezw. Wasserstoffruthenichlorid zu verwandeln, das in konzentrierter, salzsaurer Lösung durchaus beständig ist.

Die Bildung des Chlorids aus dem Tetroxyd erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,RuO_4 + 16\,HCl = 2\,RuCl_3 + 8\,H_2O + 5\,Cl_2,$$

findet also unter lebhafter Chlorentwicklung als Reduktionsvorgang statt. Es ist infolgedessen, wie bei allen derartigen Prozessen empfehlenswert, gleichzeitig ein Reduktionsmittel einwirken zu lassen, das die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht und eine niedrigere Temperatur anzuwenden gestattet als Salzsäure allein. Als solches Mittel wurde Alkohol gewählt.

Ich verfuhr nun wie folgt:

Nachdem ich in der oben beschriebenen Art und Weise das Chlor aus dem Apparat entfernt, die Retorte abgelöst und schliesslich das im Verbindungsstück haftende Tetroxyd mit Wasser quantitativ in den Kolben gespült hatte, gab ich in die beiden, das Rutheniumtetroxyd enthaltenden Vorlagen eine reichliche Menge von

20%iger Salzsäure und verschloss dann den doppelhalsigen Rundkolben an der Oeffnung, in die vorher das Glasverbindungsstück mündete, mit einem eingeschliffenen Glasstopfen.

Das letzte mit Alkohol gefüllte Gefäss ersetzte ich durch eine andere mit frischem Alkohol beschickte Glasflasche, die ich diesmal vermittelst einer, mit einem Quetschhahn versehenen Gummidichtung an den Apparat anschloss. Darauf evakuierte ich denselben mit der Wasserstrahlluftpumpe, nahm ihn nach Verschluss mit dem Quetschhahn aus den Kältemischungen und überliess ihn etwa 2 Stunden sich selbst.

Während dieser Zeit verschwand das Rutheniumtetroxyd meist vollständig; fanden sich Spuren noch ungelöst vor, so konnte ich die Lösung durch Einstellen der immer noch evakuierten Gefässe in warmes Wasser beschleunigen und die Flüssigkeit nahm eine prachtvolle dunkelrote Farbe an. Wenn vollständige Lösung eingetreten war, nahm ich den Quetschhahn ab, brachte abermals ein mit Alkohol gefülltes Gefäss an die letzte Glasflasche an und saugte, nachdem ich den Glasstopfen aus der ersten Vorlage entfernt und die einzelnen Gefässe mit Ausnahme des letzten in Wasserbäder eingestellt hatte, abermals Luft durch die Apparatur. Durch allmähliches Erhitzen der Wasserbäder bis zum Sieden entfernte ich das gebildete Chlor und etwa noch unverändertes Rutheniumtetroxyd, dessen letzte Spuren durch den am Schluss vorgeschalteten Alkohol quantitativ reduziert werden.

Die so erhaltene Ruthenichloridlösung ist naturgemäss ziemlich verdünnt. Wenn man versucht, sie auf dem Wasserbade zu konzentrieren, so scheidet sich ein in Salzsäure schwer löslicher, brauner Niederschlag in Form von kristallinischen Blättchen ab. Ich dampfte daher die Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur vorsichtig ein, konnte aber auch unter diesen Bedingungen

einmal eine Abscheidung des kristallinischen Stoffes beobachten. Um dessen Zusammensetzung zu erforschen, filtrierte ich den Niederschlag von der Chloridlösung ab, wusch ihn mit kaltem Wasser, bis das Filtrat farblos war und trocknete ihn hierauf an der Luft. Die Verbindung — in Alkohol und in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer löslich und zum Unterschied von Ruthenichlorid nicht hygroskopisch — ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0519 gr Sbst.: 0,0342 gr Ru = 65,90% Ru.
0,0495 gr Sbst.: 0,0325 gr Ru = 65,66% Ru.

Die Zusammensetzung dieses Produktes stimmt dem Rutheniumgehalt nach nahezu mit der eines Oxychlorides von der Formel RuOCl überein, für die sich 66,40% Ru berechnen.

Natürlich konnte diese Formel nur mit Vorbehalt aufgestellt werden und es war nötig, sie noch durch Chlorbestimmungen zu stützen. Als zu diesem Zweck neues Material der Substanz hergestellt werden sollte, blieb die Bildung des Produkts trotz wiederholter Versuche aus. Das kann nur darauf zurückgeführt werden, dass die Abscheidung nur aus Lösungen von bestimmter und zwar relativ geringer Konzentration erfolgt. So ist es auch zu erklären, dass F. Falco die Bildung eines von mir als Oxychlorid aufgefassten Stoffes in seiner salzsauren Ruthenichloridlösung nicht beobachten konnte, während K. Trenkner und G. Leuchs von einer derartigen Ausscheidung zu berichten wissen.

Bei vollständigem Eindampfen der salzsauren Lösung bleibt das Ruthenichlorid in Gestalt einer rotbraunen, sehr hygroskopischen Masse zurück, die ich qualitativ etwas näher untersucht habe.

Sie löst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu einer tief dunklen Flüssigkeit auf, die recht unbeständig ist. Bei längerem Stehen und schneller noch beim Erwärmen auf 50—60° scheidet sich ein schwar-

zer, voluminöser Niederschlag von noch unbekannter Zusammensetzung ab, wohl auch ein basisches Chlorid. Die zersetzte Lösung hat eine so stark färbende Kraft, dass einige Tropfen genügen, um 500 ccm Wasser fast undurchsichtig zu machen. In Salzsäure löst sich das Chlorid ebenfalls leicht auf; die konzentrierten Lösungen sind, wie aus einer von F. Falco hergestellten Probe hervorgeht, jahrelang beständig; bei starker Verdünnung aber zeigen sie das gleiche Verhalten wie rein wässerige Lösungen, d. h. sie werden leichter zersetzlich. Durch diese Reaktionen unterscheidet sich das Ruthenium in sehr charakteristischer Weise von sämtlichen Platinmetallen, deren Chloride in wässeriger Lösung beim Kochen keine Zersetzung erleiden.

Da bisher noch nicht versucht worden war, die Zusammensetzung des letztgenannten Abscheidungsprodukts zu ergründen, habe ich es in grösseren Mengen dargestellt und analysiert. Die Resultate dieser Bestimmung

0,2120 gr Sbst.: 0,0856 gr Ru, 0,3644 gr AgCl =
40,38% Ru, 42,50% Cl,

gestatten keine Formulierung. Das mag damit zusammenhängen, dass das Produkt ausserordentlich hygroskopisch ist. Obwohl ich nämlich die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz in ein offenes Wägegläschen brachte, mit diesem in einen evakuierten Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure stellte und beim Aufheben des Vakuums durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luft einströmen liess, ergaben die Zwischenwägungen, die ich nach geraumen Zeitabschnitten zur Prüfung auf Gewichtskonstanz ausführte, dass das Produkt manchmal wieder an Gewicht zunahm.

Diese Erscheinung kann nur darauf zurückgeführt werden, dass die Substanz schon in der kurzen Zeit vom Oeffnen des Exsikkators bis zum Schliessen des Wäge-

gläschens Wasser anzog und berechtigt die Vermutung, dass das Produkt selbst bei Gewichtskonstanz nicht vollkommen wasserfrei zu erhalten war. Infolgedessen habe ich auf weitere Versuche verzichten müssen.

Oxydationsprodukte von metallischem Ruthenium durch Erhitzen an der Luft.

Meine ersten Versuche galten der Herstellung von Oxyden auf dem einfachsten Wege, durch Erhitzen von metallischem Ruthenium an der Luft.

Obwohl diese Glühprodukte schon des öfteren untersucht wurden, ist man zu einheitlichen Resultaten noch nicht gelangt, was teils davon herrühren mag, dass die älteren Forscher mit unreinem Material gearbeitet haben, teils wohl mit den grossen Schwierigkeiten zusammenhängt, die sich beim Arbeiten gerade mit diesem Metall in den Weg stellen.

So bekam Claus[19]), indem er pulverförmiges Ruthenium in einem Platintiegel auf dunkle Rotglut erhitzte, Ruthenioxyd, das auf 100 Teile Ruthenium 23—24 Teile Sauerstoff enthielt. Er beobachtete bei seinen Versuchen, dass eine Aufnahme von 18% Sauerstoff schnell vor sich ging, eine weitere jedoch verlangsamt wurde und gleichzeitig das zuerst schwarze Produkt einen dunkelblauen Farbenton annahm.

Debray und Joly[20]) dagegen stellten auf Grund ihrer Arbeiten die Existenz des Ruthenioxyds rundweg in Abrede. Da sie aber das Metall nicht an der Luft, sondern im Sauerstoffstrom erhitzten, die Versuchsanord-

19) Ann. **59**, 236.
20) Compt. rend. **106**, 102.

nung von Claus also ignorierten, entbehrt ihr Urteil jeder Berechtigung. Deshalb unternahmen es A. Gutbier und F. Ransohoff[21]), das Verhalten von reinem metallischem Ruthenium beim Glühen an der Luft einer eingehenden Prüfung zu unterziehen; sie fanden, dass beim Erhitzen an der Luft rund 27% Sauerstoff aufgenommen werden und dass das so gebildete Produkt eine weitere Gewichtszunahme nicht mehr erfährt.

Zur Prüfung dieser Resultate wiederholte ich diese Versuche unter abgeänderten Bedingungen: Zunächst stellte ich reines metallisches Ruthenium her, indem ich das durch Reduktion von Rutheniumtetroxyd mit Alkohol entstandene Oxyd im Wasserstoffstrome reduzierte. Bei dem ersten Versuche erhitzte ich das fein gepulverte Ruthenium in einem doppelten Porzellantiegel, der sich im Ausschnitt eines Asbestdeckels befand, sodass das Metall der reduzierenden Einwirkung der Flammengase entzogen war.

Bei Versuch 2 benutzte ich einen einfachen Quarztiegel und beim dritten schliesslich einen einfachen Platintiegel, die beide ebenfalls durch einen Asbestdeckel vor den Flammengasen geschützt wurden. Bei jedem Versuch erhitzte ich zuerst mit dem Mikrobrenner, bis die Höchstaufnahme an Sauerstoff erreicht war, dann mit dem Bunsenbrenner ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz, hierauf mit dem Gebläse, bis das Produkt keine Gewichtszunahme mehr erfuhr.

Von Zeit zu Zeit wurde mit einem Platindraht umgerührt und einigemale gut verrieben; gewogen wurde in bestimmten Zeitabschnitten.

21) Diss. Erlangen (1905).

Versuch 1.

Angewandte Substanz: 0,2495 gr.

Brenner	Erhitzungs-dauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Mikrobrenner	1h	0,0152 gr	6,09
	2h	0,0201 gr	8,06
	3h	0,0223 gr	8,94
	4h	0,0246 gr	9,86
	5h	0,0271 gr	10,86
	6h	0,0275 gr	11,02
	7h	0,0286 gr	11,46
	8h	0,0296 gr	11,86
	9h	0,0303 gr	12,14
	10h	0,0310 gr	12,42
	11h	0,0315 gr	12,63
	12h	0,0321 gr	12,87
	13h	0,0327 gr	13,11
	14h	0,0332 gr	13,31
	15h	0,0335 gr	13,43
	16h	0,0337 gr	13,51
	18h	0,0337 gr	13,51
Bunsenbrenner	19h	0,0339 gr	13,59
	21h	0,0345 gr	13,83
	23h	0,0351 gr	14,07
	27h	0,0380 gr	15,23
	28h	0,0384 gr	15,39
	31h	0,0386 gr	15,47
	32h	0,0386 gr	15,47
Teclubrenner	33h	0,0415 gr	16,63
	38h	0,0438 gr	17,56
	42h	0,0458 gr	18,36
	47h	0,0479 gr	19,20
	52h	0,0495 gr	19,84
	53h	0,0495 gr	19,84
	54h	0,0495 gr	19,84
Gebläse	55h	0,0519 gr	20,80
	57h	0,0521 gr	20,88
	59h	0,0536 gr	21,49
	62h	0,0543 gr	21,76
	65h	0,0554 gr	22,20
	66h	0,0554 gr	22,20
	67h	0,0554 gr	22,20

Ich erhielt ein dunkelblau gefärbtes Oxyd, das einen Rutheniumgehalt von 80,24% hatte.

0,1559 gr Sbst.: 0,1251 gr Ru = 80,24% Ru.

0,1458 gr Sbst.: 0,1170 gr Ru = 80,25% Ru.

Der Zusammensetzung nach stimmt das Oxyd nahezu mit dem Ruthenioxyd Ru_2O_3 überein, für das sich 80,91% berechnen.

Versuch 2.

Angewandte Substanz: 0,1210 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Mikrobrenner	1h	0,0219 gr	18,10
	2h	0,0252 gr	20,83
	6h	0,0291 gr	24,05
	9h	0,0297 gr	24,55
	10h	0,0302 gr	24,96
	15h	0,0308 gr	25,45
	17h	0,0310 gr	25,62
	18h	0,0312 gr	25,79
	19h	0,0312 gr	25,79
Bunsenbrenner	22h	0,0313 gr	25,87
	23h	0,0315 gr	26,03
	24h	0,0319 gr	26,36
	25h	0,0319 gr	26,36
Teclubrenner	28h	0,0318 gr	26,28
	29h	0.0319 gr	26,36
	30h	0,0319 gr	26,36
Gebläse	31h	0,0321 gr	26,53
	32h	0,0323 gr	26,69
	33h	0,0324 gr	26,78
	34h	0,0324 gr	26,78
	35h	0,0323 gr	26,69
	36h	0,0323 gr	26,69
	37h	0,0323 gr	26,69

Das Oxyd war ebenfalls von schwarzblauer Farbe; sein Gehalt an Ruthenium aber stand zwischen dem vom Ruthenioxyd Ru_2O_3 und Rutheneoxyd RuO_2. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,0621 gr Sbst.: 0,0479 gr Ru = 77,13% Ru.
0,0896 gr Sbst.: 0,0691 gr Ru = 77,12% Ru.

Versuch 3a.

Angewandte Substanz: 0,1162 gr.

Brenner	Erhitzungdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Mikrobrenner	1h	0,0303 gr	26,08
	2h	0,0318 gr	27,37
	3h	0,0320 gr	27,54
	4h	0,0322 gr	27,71
	5h	0,0322 gr	27,71
	6h	0,0323 gr	27,80
Bunsenbrenner	7h	0,0323 gr	27,80
	8h	0,0323 gr	27,80
Teclubrenner	9h	0,0325 gr	27,97
	10h	0,0324 gr	27,88
	11h	0,0323 gr	27,80
	12h	0,0322 gr	27,71
	13h	0,0321 gr	27,62

Bei diesem Versuch war auffallend, dass schon bei der Temperatur des Teclubrenners das höchste Gewicht, also auch die Höchstaufnahme von Sauerstoff erreicht wurde.

Um zu untersuchen, ob bei weiterem Erhitzen vor dem Gebläse eine Zersetzung des gebildeten Oxydes eintritt, oder ob nur eine Sublimation stattfindet, nahm ich nach 13stündigem Erhitzen zur Analyse eine Probe aus dem Platintiegel. Es ergab sich folgendes Resultat:

0,0717 gr Sbst.: 0,0554 gr Ru = 77,27% Ru.

Die nach dieser Analyse zurückbleibende Substanz wurde, wie aus Tabelle 3b ersichtlich ist, noch acht Stunden lang vor dem Gebläse geglüht, wobei das Gewicht andauernd abnahm und an den Wänden des Platintiegels ein dunkelblau gefärbtes Sublimat sich festsetzte.

Versuch 3b.

Angewandte Substanz: 0,0746 gr.

Brenner	Erhitzungs-dauer.	Gewichtsabnahme	%
Gebläse	1h	0,0007 gr	0,94
	2h	0,0013 gr	1,74
	3h	0,0023 gr	3,08
	4h	0,0031 gr	4,16
	5h	0,0035 gr	4,69
	6h	0,0038 gr	5,09
	7h	0,0050 gr	6,70
	8h	0,0053 gr	7,10

Die Analyse ergab hier:
0,0668 gr Sbst.: 0,0515 gr Ru = 77,10% Ru.

Für Rutheneoxyd RuO_2 berechnen sich 76,07% Ru. Aus den beiden nahezu übereinstimmenden Analysenresultaten geht hervor, dass es sich bei der Gewichtsabnahme nicht um eine Zersetzung des gebildeten Oxyds handelt, sondern nur um eine sofortige Umwandlung des wahrscheinlich entstandenen Rutheneoxyds RuO_2 in das flüchtige Rutheniumtetroxyd bei der Temperatur des Gebläses und Zerfall desselben in niedrigere Oxyde bei Temperaturerniedrigung, was teilweise schon an den Wänden des Tiegels stattfindet.

Zieht man nun das Fazit aus den drei vorhergehenden Versuchen, so ergibt sich, dass zwar durch Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft nie Rutheneoxyd entsteht, wohl aber eine starke Tendenz zum Rutheneoxyd hin nicht zu verleugnen ist. Und zwar bekommt man ein dem Rutheneoxyd umso näher stehendes Produkt, je mehr man die für die Erhöhung der Temperatur beitragenden Versuchsbedingungen erfüllt: Beim

Erhitzen im doppelten Porzellantiegel erhielt ich ein Produkt von nahezu der Zusammensetzung des Ruthenioxyds Ru_2O_3; nahm ich aber einen einfachen Quarz- oder Platintiegel, so unterschied sich das entstandene Oxyd nur rund um 1% vom Rutheneoxyd RuO_2.

Glühen von metallischem Ruthenium im Sauerstoffstrom.

Nachdem ich durch Erhitzen von Ruthenium an der Luft zwar zum Ruthenioxyd Ru_2O_3, nicht aber zum Rutheneoxyd RuO_2 gelangte, glühte ich das Metall im Sauerstoffstrome.

Bevor ich jedoch auf diese Versuche eingehe, möchte ich einiges über die einschlägige Literatur vorausschicken: Joly und Debray[22]) erhitzten metallisches Ruthenium im Sauerstoffstrome und erhielten dabei das Rutheneoxyd. Sie schreiben in den Comptes rendus:

„Chauffé au moufle à la température du rouge vif, le ruthénium s'oxyde rapidement tout d'abord; il prend la couleur bleue caractéristique du bioxyde; il a fixé:

Au bout de:	Oxygène pour 100:
1^h	16,62
3^h	20,18
4^h	20,92
5^h	21,28

Puis l'absorption d'oxygène devient d'une extrême lenteur. La transformation en bioxyde RuO_2 (Ru = 52) exigerait une augmentation de poids de 23,53 pour 100. Chauffés dans un courant d'oxygène au rouge sombre, dans un tube de verre, divers échantillons de métal nous ont donné des augmentations de poids inférieurs ou su-

22) Compt. rend. **106**, 102.

périeurs aux précédents, sans qu'il fût possible d'atteindre la composition du bioxyde. Il en fût de même au rouge vif; bien que la matière présentât la couleur et l'aspect cristallin de l'oxyde sublime, sa composition était loin de correspondre à la formule RuO_2. Dans toutes ces expériences, le ruthénium n'a été que superficiellement oxydé. Si, en effet, on le pulvérise dans un mortier d'agate et si on le chauffe de nouveau dans un courant d'oxygène au rouge blanc pendant plusieurs heures, on finit par le transformer entièrement en une matière d'un beau bleu indigo, cristalline, dont la composition diffère peu de celle du bioxyde:

	Calculé	Trouvé
Ru	76,47	76,81
O_2	23,53	—.—
	100,00	

La formation d'un sesquioxyde Ru_2O_3, déduite par Claus d'une expérience, dans laquelle le ruthénium avait absorbé de 18 à 19 pour 100 d'oxygène — calculé Ru_2O_3: 18,75% — n'est donc pas admissible."

G. Leuchs wiederholte die Versuche Jolys auf andere Weise. Er erhitzte metallisches Ruthenium in einem Rosetiegel unter Einleiten von getrocknetem Sauerstoff über dem Gebläse, wobei der Tiegel in einer durchlochten Asbestplatte stand. Er kam hiebei auf Grund seiner Analysen zu der Ueberzeugung, dass sich Ruthenioxyd Ru_2O_3 durch Glühen von Ruthenium im Sauerstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz bei nicht zu hoher Temperatur wohl erhalten lasse und dass man bei andauerndem Glühen schliesslich doch zum Rutheneoxyd RuO_2 gelangen könnte. Mit Analysen belegte G. Leuchs die letztgenannte Behauptung allerdings nicht. Das dem Rutheneoxyd zunächst stehende Produkt, das er erhielt, unterschied sich von jenem um 1,62%. Glühte er aber metallisches Ruthenium in einem Porzellanschiffchen, das

sich in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas befand, vor dem Gebläse, so erhielt er ein Produkt, das sich mit dem Ruthenioxyd vollkommen deckte.

Versuch 1.

Ich gelangte zu demselben Resultate, als ich das Metall in einem doppelten Porzellantiegel, der sich im Ausschnitt eines Asbestdeckels befand, vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhitzte.

Dieselbe trat, wie die Tabelle zeigt, nach 7stündigem Erhitzen ein; das Produkt besass eine schwarzblaue Farbe.

Angewandte Substanz: 0,1598 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Gebläse	1h	0,0281 gr	17,58
	2h	0,0326 gr	20,40
	3h	0,0335 gr	20,96
	4h	0,0341 gr	21,34
	5h	0,0348 gr	21,78
	6h	0,0348 gr	21,78
	7h	0,0348 gr	21,78

Bei der Analyse gewann ich folgende Zahlen:
0,1915 gr Sbst.: 0,1551 gr Ru = 80,99% Ru.

Der gefundene Rutheniumgehalt entspricht vollkommen dem des Ruthenioxyds.

Berechnet für Ru_2O_3: 80,91% Ru, mithin ein Unterschied von 0,08%.

Versuch 2.

Beim zweiten Versuch glühte ich fein gepulvertes Ruthenium in einem Quarztiegel, der sich zum Schutze vor der reduzierenden Wirkung der Flammengase in einem Porzellantiegel befand, nacheinander mit dem Mikro-, Bunsen-, Teclubrenner und zuletzt vor dem Gebläse je bis zur Gewichtskonstanz. Ich begegnete hier wiederum der Erscheinung, dass das Produkt vor dem Gebläse an Gewicht abnahm.

Angewandte Substanz: 0,1566 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Mikrobrenner	$^1/_2{}^h$	0,0309 gr	19,73
	1^h	0,0327 gr	20,88
	$1^1/_2{}^h$	0,0345 gr	22,03
	3^h	0,0353 gr	22,54
	5^h	0,0362 gr	23,12
	8^h	0,0364 gr	23,24
	9^h	0,0367 gr	23,44
	10^h	0,0370 gr	23,63
	15^h	0,0380 gr	24,27
	20^h	0,0389 gr	24,84
	21^h	0,0389 gr	24,84
Bunsenbrenner	23^h	0,0391 gr	24,97
	26^h	0,0391 gr	24,97
Teclubrenner	28^h	0,0405 gr	25,86
	30^h	0,0404 gr	25,80
	31^h	0,0405 gr	25,86
Gebläse	34^h	0,0406 gr	25,93
	37^h	0,0397 gr	25,35
	38^h	0'0395 gr	25,22
	39^h	0,0394 gr	25,16

Die Analysen des Oxyds führten zu Resultaten, die sich nicht mehr mit den Ergebnissen des ersten Versuchs deckten. Der Rutheniumgehalt näherte sich mehr der Zusammensetzung des Rutheneoxyds; berechnet 76,07%.

0,0621 gr Sbst.: 0,0479 gr Ru = 77,13% Ru.
0,0896 gr Sbst.: 0,0691 gr Ru = 77,12% Ru.

Versuch 3a.

Den dritten Versuch führte ich in einem einfachen Quarztiegel aus, der in einer durchlochten Asbestplatte stand. Die Versuchsanordnungen deckten sich ausserdem mit denen des Versuchs 2.

Angewandte Substanz: 0,1298 gr.

Brenner	Erhitzungs-dauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Mikrobrenner	1h	0,0317 gr	24,42
	3h	0,0324 gr	24,96
	5h	0,0330 gr	25,42
	8h	0,0339 gr	26,12
	11h	0,0357 gr	27,50
	12h	0,0357 gr	27,50
	13h	0,0356 gr	27,43
Bunsenbrenner	15h	0,0355 gr	27,35
	16h	0,9355 gr	27,35
	17h	0,0357 gr	27,50
	18h	0,0357 gr	27,50
	19h	0,0359 gr	27,66
	20h	0,0359 gr	27,66
Teclubrenner	22h	0,0360 gr	27,73
	23h	0,0360 gr	27,73
Gebläse	24h	0,0357 gr	27,50
	25h	0,0354 gr	27,27

Nachdem das Höchstgewicht erreicht war, analysierte ich einen Teil des Produkts und erhielt folgende Zahlen:

0,0669 gr Sbst.: 0,0514 gr Ru = 76,83% Ru.

Versuch 3b.

Den anderen Teil glühte ich noch weiter vor dem Gebläse; das Gewicht des Produkts nahm fortwährend ab, während seine Farbe unverändert blieb. An den Wänden des Quarztiegels setzte sich ein dunkler Beschlag fest, der äusserst schwer zu entfernen war.

Das Produkt liefert folgende Zahlen:

0,0923 gr Sbst.: 0,0709 gr Ru = 76,81% Ru.

Durch Vergleich der beiden übereinstimmenden Analysenresultate komme ich zu dem Schluss, dass die Gewichtsabnahme beim Glühen des Rutheniums im Sauerstoffstrome vor dem Gebläse ähnlich wie beim Erhitzen an der Luft nicht auf einen Zerfall des gebildeten Oxyds

zurückzuführen ist, sondern dass es sich lediglich um die Bildung flüchtigen Tetroxyds handelt, das sich teilweise an den kälteren Wänden des Tiegels wieder in niedrigere Oxyde zersetzt und sich durch den auftretenden ozonähnlichen Geruch erkennen lässt.

Angewandte Substanz: 0,0981 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtsabnahme	%
Gebläse	1 h	0,0011 gr	1,12
	2 h	0,0016 gr	1,63
	3 h	0,0023 gr	2,34
	4 h	0,0026 gr	2,65
	5 h	0,0029 gr	2,96
	6 h	0,0033 gr	3,36

Versuch 4a.

Endlich glühte ich metallisches Ruthenium in einem einfachen Platintiegel sofort vor dem Gebläse. Zu diesem Versuch benützte ich nicht ein von mir über Rutheniumtetroxyd hergestelltes, sondern ein von der Firma W. C. Heraeus nach eigenem Verfahren gereinigtes Metall.

Angewandte Substanz: 0,3681 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
Gebläse	$^1/_2$ h	0,1098 gr	29,83
	1 h	0,1141 gr	31,00
	$1^3/_4$ h	0,1134 gr	30,81

Schon nach einstündigem Glühen hatte also das Metall die grösste Menge Sauerstoff aufgenommen und wie die Analyse bestätigt, entspricht diesmal das Produkt fast genau der Zusammensetzung des Rutheneoxyds:

0,2464 gr Sbst.: 0,1879 gr Ru = 76,26% Ru.

Berechnet für Rutheneoxyd 76,07%, mithin ein Unterschied von nur 0,19%.

Allerdings ist auffällig, dass das so gebildete Produkt dem später beschriebenen stahlblauen Rutheneoxyd gegenüber eine dunklere Färbung aufweist.

Versuch 4b.

Als ich einen Teil des Produkts noch 10 Stunden lang vor dem Gebläse im Sauerstoffstrom erhitzte, veränderte sich dessen dunkelblaue Farbe nicht, auch der Rutheniumgehalt ist nahezu der gleiche geblieben. An den Wänden des Tiegels bildete sich wieder ein dunkelblauer Beschlag und das zuerst amorphe Produkt wurde kristallinisch.

Angewandte Substanz: 0,2326 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtsabnahme	%
Gebläse	1h	0,0009 gr	0,39
	4h	0,0039 gr	1,68
	7h	0,0048 gr	2,06
	10h	0,0055 gr	2,36

Das Ergebnis der Analyse war:

0,1991 gr Sbst.: 0,1520 gr Ru = 76,34% Ru.

Eine Gegenüberstellung meiner Versuche ergibt: Beim Glühen von metallischem Ruthenium im Sauerstoffstrom entsteht sowohl Ruthenioxyd, wie G. Leuchs angibt, als auch Rutheneoxyd, wie Joly und Debray fanden; es können sich aber ebenfalls Oxyde bilden, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem der beiden genannten Oxyde steht. Die Sauerstoffaufnahme ist eben abhängig von der Temperatur und wenn G. Leuchs das Rutheneoxyd nicht erhielt, so rührt das davon her, dass er bei seiner Versuchsanordnung die zum Entstehen desselben nötige Temperaturhöhe nicht erzielte.

Herstellung von Rutheneoxyd.

Wenn ich das Rutheneoxyd auch durch Erhitzen von metallischem Ruthenium im Sauerstoffstrom erhalten habe, so ist das Entstehen eines mit der Theorie genau übereinstimmenden Oxyds bei dieser Darstellungsweise doch zu sehr von der Temperaturhöhe abhängig und deshalb nicht zuverlässig genug.

Ich suchte daher, es noch auf anderem Wege zu gewinnen und prüfte zuerst die einschlägige Literatur.

Frémy[23]) erhielt das Rutheneoxyd im Jahre 1855 beim Erhitzen des Osmiumiridiums in einem von organischen Substanzen befreiten Sauerstoff- oder Luftstrom.

Auch Déville und Debray[24]) stellten es auf diese Weise her und bekamen es kristallisiert in Oktaedern des tetragonalen Systems, isomorph mit Rutil. Die harten Kristalle zeigten eine violette Farbe mit metallischen Reflexen.

Nach Joly und Debray[25]) soll es beim Erwärmen höherer Oxyde, wie $Ru_2O_5, 2H_2O$ und $Ru_4O_9, 2H_2O$ entstehen. Setzten sie eine wässerige Lösung von Tetroxyd diffusem Lichte aus, so wurde unter Entfärbung der Flüssigkeit ein schwarzer Niederschlag abgeschieden. Derselbe war entweder amorph oder bildete glänzende Schuppen und bestand aus der Verbindung $Ru_2O_5, 2H_2O$. Erhöhung der Temperatur beschleunigte diese Zersetzung. Erhitzten sie in einem Kolben mit Rückflusskühler oder in einem Kolben mit langem Halse, sodass die Dämpfe wieder zurückfliessen konnten, so erhielten sie bei 100^0 in einigen Minuten glänzende, weniger tief schwarze Schuppen, die der Zusammensetzung $Ru_4O_9, 2H_2O$ entsprachen. Dieselbe Verbindung erhielten sie auch beim Er-

---

23) Ber. **8**, 339; J. B. **1854**, 367; **1855**, 422; Ann. Chim. Phys. **36**, 409.

24) Compt. rend. **106**, 102.

25) Compt. rend. **106**, 328; **113**, 693.

hitzen des $Ru_2O_5, 2H_2O$ im trockenen Vakuum unterhalb 360°. Wasser und Sauerstoff gingen fort und die Entwicklung des Gases hörte auf, als die Zusammensetzung Ru_4O_9 erreicht war. Bei 440° verlor dieses Oxyd aufs neue Sauerstoff und verwandelte sich in das blauviolette amorphe Rutheneoxyd.

Da ich diese beiden Methoden entschieden für die schnellsten und besten hielt, versuchte ich, die Vorschriften Jolys genau befolgend, das Rutheneoxyd zunächst auf die letzte Weise zu erhalten. Ich stellte zu diesem Zwecke Rutheniumtetroxyd her, löste dasselbe in Wasser auf, brachte die Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Kühler und erhitzte. Anfangs verdichtete sich das Tetroxyd im Kühler zu braunroten Tropfen, nach kurzer Zeit aber war es unter Verbreitung eines intensiven Ozongeruchs vollständig abdestilliert und hinterliess im Kolben eine wasserklare Flüssigkeit, in der keine Spur von Rutheniumtetroxyd mehr nachzuweisen war. Von der Abscheidung eines Oxydhydrats konnte daher keine Rede sein.

Schon F. Ransohoff[26]) hatte diesen Versuch Jolys mit einem negativen Resultate durchgeführt. Ich glaubte jedoch, dies damit erklären zu können, dass Ransohoff die Tetroxydlösung einfach in einem Becherglase erhitzte, die Versuchsanordnung Jolys also nicht genau befolgte. Aber trotz peinlicher Erfüllung aller Vorschriften war es auch mir nicht möglich, das Oxyd herzustellen und es dürfte auf dem von Joly angegebenen Wege überhaupt für ausgeschlossen gelten.

Ebensowenig gelang es mir, das Rutheneoxyd über $Ru_2O_5, 2H_2O$ herzustellen. Haben doch schon A. Gutbier und G. Leuchs[27]) nachgewiesen, dass bei einer wässrigen Lösung des Tetroxyds, die sich in einer mit

---

26) Diss. Erlangen (1905).
27) Diss. Erlangen (1909).

eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Flasche befand, selbst nach 4 Tagen und bei direktem Sonnenlicht nicht die geringste Färbung entstand, dass sich vielmehr erst nach wiederholtem Oeffnen des Gefässes an den Wänden ein feiner schwarzer Niederschlag geltend machte und die Zersetzung demnach nicht durch das Licht, sondern wahrscheinlich durch organische, im Staub enthaltene Stoffe hervorgerufen werde.

Schliesslich blieb mir zur Herstellung des Ruthenoxyds nur noch ein Weg übrig, der von Claus[28]) vorgeschlagene aus Ruthenisulfat, $Ru_2(SO_4)_3$. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Ruthenichlorid, $RuCl_3$, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der entstehende schwarze Niederschlag auf einem Filter nach der üblichen Weise quantitativ ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsikkator wurde er mit gewöhnlicher Salpetersäure oxydiert. Die Oxydation ging unter Flammenerscheinung, Aufzischen und Umherschleudern der einzelnen Teilchen vor sich. Um dies zu vermeiden, führte ich sie später so aus, dass ich die Salpetersäure nicht zum gesamten Rutheniumsulfidniederschlag gab, sondern umgekehrt zu einer kleinen Menge von Salpetersäure in einer Abdampfschale nacheinander kleine Portionen des Niederschlags hinzusetzte. Aus dem Sulfid bildete sich das Sulfat, eine braungelbe, sehr hygroskopische Masse. Das Sulfat wurde dann bei 100° im Luftbade getrocknet und hierauf mit dem Mikrobrenner erhitzt bis Gewichtskonstanz eintrat, das einzige Kriterium für die vollständige Umsetzung des Sulfats in das Rutheneoxyd.

Beim Erhitzen blähte sich das Produkt sehr stark auf, wurde sehr voluminös und verlor schon nach kurzer Zeit seine braungelbe Farbe. Nach und nach wurde die

28) Ann. **59**, 236.

Masse blau, bis sie zuletzt eine prachtvoll stahlblaue Farbe angenommen hatte. Aus dem Sulfat war das Ruthene-oxyd gebildet.

Die Analysen so gewonnener Produkte seien in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich vorausschicken will, dass sich für das Rutheneoxyd 76,07% Ru berechnen.

Zahl	Angew. Subst.	Gehalt gr Ru	Gehalt % Ru	% Differenz
1	0,0647	0,0490	75,73	—0,34
2	0,0234	0,0178	76,07	0,00
3	0,2473	0,1879	75,98	—0,09
4	0,1567	0,1192	76,07	0,00
5	0,0533	0,0405	75,98	—0,09
6	0,1026	0,0780	76,02	—0,05
7	0,1160	0,0882	76,03	—0,04
8	0,1356	0,1031	76,03	—0,04

Die erzielten Analysenresultate gaben somit eine recht befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werten. Zur Vorsicht aber prüfte ich das Produkt noch auf Reinheit von Schwefel. Deshalb spannte ich an die Analysenröhre eine Volhard'sche Ente, die einmal mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung, ein anderes Mal mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt war, um den eventuell bei der Analyse sich bildenden Schwefelwasserstoff aufzufangen; aber in beiden Fällen konnte ich nicht die geringsten Spuren von Schwefel nachweisen.

Das nach der Claus'schen Methode gewonnene Rutheneoxyd eignet sich also vorzüglich zu einer Atomgewichtsbestimmung.

Verhalten des Rutheneoxyds b. höheren Temperaturen.

Joly und Debray[29]) haben über das Verhalten von Rutheneoxyd bei hoher Temperatur verschiedene

29) Compt. rend. **106**, 100.

Untersuchungen angestellt. Ihre Versuche zeigten, dass das Rutheneoxyd durch die Wärme zersetzbar ist und bei Temperaturen über 1000° C eine merkbare Dissoziation besitzt. Sie haben dies auf dreierlei Weise festgestellt:

1. Durch Erhitzen im Vakuum und Wegnahme der gasförmigen Produkte in dem Masse, als sie sich bildeten.

2. Durch Erhitzen des Rutheneoxyds im Vakuum und Messen der auftretenden Dampfspannungen und

3. durch Erhitzen des Rutheneoxyds in einem Stickstoffstrome.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden 5 bis 7 gr RuO_2 10 Stunden lang erhitzt. Die Entwicklung des Sauerstoffs war eine sehr langsame, besonders in den letzten Stunden; trotzdem konnten aber bei jedem Versuch ungefähr 100 ccm Sauerstoff angesammelt werden. Die in einem Platinschiffchen enthaltene Substanz schien auf den ersten Anblick nicht verändert, bei näherer Betrachtung war jedoch unter einer Oxydschichte silberweisses, metallisches Ruthenium zu finden. Im zweiten Falle ergab sich, dass ein Druck erst über 1000° C sich zeigte und zwar wurde als das Maximum der Spannung bei der höchst möglichen Temperatur 22 mm beobachtet. Beim Erhitzen im Stickstoffstrome trat ebenfalls Zersetzung ein. Bei allen Versuchen konnte das Auftreten von Tetroxyd beobachtet werden, und der Bildung desselben bei höherer und seiner Zersetzung in Rutheneoxyd und Sauerstoff bei niedrigerer Temperatur, schrieben Joly und Debray die Kristallisation des Rutheneoxyds zu.

Da die beiden Forscher es unterliessen, das Verhalten von Rutheneoxyd an der Luft und im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur zu prüfen, erschien es mir interessant, zu untersuchen, ob sich auch hier die Zusammensetzung desselben bei einer Temperatur von über 1000° etwa verändere, zumal ich beim Erhitzen von metallischem Ruthenium an der Luft immer Oxyde von

höherem Rutheniumgehalt erhielt, als dem Rutheneoxyd entsprechen würde.

Zum Zwecke dieser Untersuchung stellte ich zunächst nach der Claus'schen Methode das Ausgangsprodukt her; die Analyse desselben ergab:

0,1026 gr Sbst.: 0,0780 gr Ru = 76,02% Ru.

Versuch 1.

Von dem Rutheneoxyd brachte ich eine bestimmte Menge in einen Platintiegel und glühte vor dem Gebläse an der Luft.

Angewandte Substanz: 0,1155 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtsabnahme	%
Gebläse	1h	0,0024 gr	2,08
	2h	0,0047 gr	4,07
	3h	0,0063 gr	5,45
	4h	0,0076 gr	6,58
	5h	0,0097 gr	8,40
	6h	0,0118 gr	10,22
	7h	0,0135 gr	11,69
	8h	0,0155 gr	13,42
	9h	0,0174 gr	15,06
	10h	0,0191 gr	16,54

Die Analyse ergab:

0,0926 gr Sbst.: 0,0709 gr Ru = 76,57% Ru.

Die Substanz nahm beim Erhitzen infolge der Bildung von flüchtigem Tetroxyd an Gewicht ab und verlor ihre schön stahlblaue Farbe; aus dem amorphen Produkt bildeten sich kleine, sehr harte und dunkelblau gefärbte Kristallnadeln.

Wie die Analyse zeigt, hat der Rutheniumgehalt um 0,55% zugenommen, was nur auf Sauerstoffabgabe des Rutheneoxyds zurückgeführt werden kann.

Diese Tatsache lässt erkennen, dass es unmöglich ist, durch Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft zum Rutheneoxyd zu gelangen; denn im umgekehrten Falle dürfte sich das Rutheneoxyd beim Erhitzen an der Luft in seiner Zusammensetzung nicht ändern.

Versuch 2.

Bei einem zweiten Versuch glühte ich das in einem Platintiegel befindliche Rutheneoxyd vor dem Gebläse unter Einleiten von Sauerstoff. Aus dem amorphen stahlblauen Produkt bildeten sich wieder dunkelblau gefärbte, äusserst harte Kristallnadeln.

Angewandte Substanz: 0,2111 gr.

Brenner	Erhitzungsdauer	Gewichtsabnahme	%
Gebläse	1h	0,0020 gr	0,95
	2h	0,0039 gr	1,85
	3h	0.0053 gr	2,51
	4h	0,0069 gr	3,27
	5h	0,0094 gr	4,45
	6h	0,0118 gr	5,59
	7h	0,0148 gr	7,01
	8h	0,0168 gr	7,96
	9h	0,0179 gr	8,48
	10h	0,0187 gr	8,86

Bei der Analyse fand ich:

0,1766 gr Sbst.: 0,1347 gr Ru = 76,27% Ru.

Auffallend war bei diesem Versuche, dass die Gewichtsabnahme nur die Hälfte von der beim Glühen an der Luft betrug; dort belief sie sich auf 16,54%, hier nur auf 8,86%. Auch der Rutheniumgehalt war diesmal nahezu konstant geblieben. Er stieg nur um 0,25%, betrug also 76,27%, und deckt sich demnach vollkommen mit dem des Produkts, das ich erhielt, wenn ich metallisches Ruthenium im Platintiegel vor dem Gebläse im Sauerstoffstrome glühte.

Dass im Gegensatz zum Erhitzen an der Luft das Rutheneoxyd beim Glühen im Sauerstoffstrome seine Zusammensetzung fast nicht änderte, lässt auch die Möglichkeit zu, vom metallischen Ruthenium zum Rutheneoxyd zu gelangen, wenn man jenes eben im Sauerstoffstrome erhitzt.

Reduktionsprodukt des Rutheniumtetroxyds mit Alkohol.

Durch Reduktion von Tetroxyd mittels Alkohols entsteht ein Niederschlag, dem nach Claus die Zusammensetzung $Ru(OH)_3$, nach Joly und Debray aber die Formel $Ru_2O_5, 2H_2O$ zukommt. Es war deshalb nötig, dieses Reduktionsprodukt einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen. G. Leuchs nahm eine solche vor, kam aber dabei zu dem Schluss, dass dasselbe weder die von Claus noch die von Joly und Debray aufgestellte Formel besitze, sondern von wechselnder Zusammensetzung sei mit einem Rutheniumgehalt zwischen 55,22% und 79,70% und einem Wassergehalt zwischen 13,37% und 36,63%. Diese Erscheinung glaubte ich zuerst darauf zurückführen zu können, dass G. Leuchs das Austreiben des Wassers bei verschiedenen Temperaturen vornahm. Einmal erhitzte er die Substanz über freier Flamme, ein anderes Mal im Asbesthaus, das natürlich die Temperatur bedeutend herabminderte. Zudem finde ich noch die Art der Wasserbestimmung, wie sie G. Leuchs ausführte, nicht für richtig. Er erhitzte nämlich nur einmal im Kohlensäurestrom ungefähr 20 Minuten lang auf 360° und betrachtete, wenn zwei Analysen denselben Wert für Wasser ergaben, diesen „naturgemäss“ als den wahren Prozentgehalt. Dagegen ist jedoch einzuwenden, dass man selbst bei zwei gleichen Analysenwerten nie Garantie hat für

ein gänzliches Austreiben des Wassers, wenn das Produkt nicht so lange im Kohlensäurestrom erhitzt wird, bis vollständige Gewichtskonstanz eintritt.

Entgegen meiner Annahme zeigten nun die im Folgenden angeführten Untersuchungen, dass die schwankenden Resultate von G. Leuchs nicht auf die Art der Wasserbestimmungen, sondern auf die leichte Zersetzlichkeit des Produkts zurückzuführen sind.

Ich stellte zunächst Rutheniumtetroxyd her, löste dasselbe in der kugelförmigen Vorlage des Apparats mit lauwarmem Wasser auf, spülte die Lösung in eine geräumige Porzellanschale und reduzierte unter Zugabe von Alkohol.

Bei diesem Prozesse muss man grosse Vorsicht walten lassen, da sich, wie mir einmal vorgekommen ist, der Alkohol leicht entzündet und dabei kleine Mengen der Flüssigkeit aus der Schale herausgeschleudert werden; die Explosionen kann man jedoch vermeiden, wenn man in die Porzellanschale zuerst einige Tropfen Alkohol und dann nacheinander geringe Mengen des vollständig gelösten Tetroxyds gibt.

Die nach der Reduktion erhaltene, von suspendiertem Oxyd schwarz aussehende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Das gebildete Oxydhydrat des Rutheniums ist sehr hygroskopisch; bei längerem Stehenlassen war es wie Ruthenichlorid förmlich zu einem Brei zerlaufen. Die von G. Leuchs ohne Wägegläschen ausgeführten Analysen dürften somit von vornherein wegfallen.

Da ich auf den Wassergehalt erst eingehen wollte bei übereinstimmenden Rutheniumwerten, unterliess ich es, Wasserbestimmungen vorzunehmen. Ich brauchte deshalb die Substanzmenge nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen und erhitzte das durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Reduktionsprodukt sogleich in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom. Hiebei bemerkte

ich, dass sich die Wände des Schiffchens und der Erhitzungsröhre in der Nähe desselben mit einer dünnen schwarzen Schicht überzogen, ein Zeichen von der Flüchtigkeit des Oxyds im Kohlensäurestrom. Das Produkt selbst im Schiffchen zeigte stellenweise silberweiss, metallisch glänzende Blättchen, die sich ihrem Aussehen nach als metallisches Ruthenium zu erkennen gaben. Obwohl ich im ganzen mehrere Stunden lang erhitzte, konnte ich das Produkt nicht bis zur Gewichtskonstanz bringen. Die Substanz nahm stets an Gewicht ab, was ebenfalls damit in Einklang steht, dass das Oxyd sehr labil ist und seinen Sauerstoff leicht abgibt. Nach dreistündigem Erhitzen im Kohlensäurestrom wurde das Produkt schliesslich im Wasserstoffstrome reduziert.

Der Analysenwert:

0,1282 gr Sbst.: 0,1141 gr Ru = 89,00% Ru

übersteigt den von G. Leuchs erhaltenen Höchstwert noch um 10%. Von einem Wert, der sich mit irgend einem theoretischen decken würde, kann natürlich nicht die Rede sein. Sollte sich bei der Reduktion von Rutheniumtetroxyd mit Alkohol überhaupt ein Produkt von bestimmter Zusammensetzung bilden, so ist es jedenfalls sehr schwer, dasselbe als solches zu erhalten und zu analysieren, da man keine Garantie hat, ob sich das Reduktionsprodukt nicht etwa schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt.

Eine andere interessante Entdeckung machte ich, als ich das Reduktionsprodukt in einem Platintiegel im Sauerstoff- oder Luftstrome erhitzte. Ich erhielt beide Male Produkte, die ihrem Rutheniumgehalt nach dem Rutheneoxyd RuO_2 [Ru = 76,07%] sehr nahe standen, sich aber durch ihre dunkelblaue Farbe von dem Claus'schen Rutheneoxyd unterschieden.

Diese Erscheinung war für mich deshalb wichtig, weil sie die Annahme bekräftigte, dass die als Ausgangsprodukte zur Herstellung von RuO_2 dienenden Oxyd-

hydrate $Ru_2O_5, 2H_2O$ und $Ru_4O_9, 2H_2O$, die Joly und Debray erhalten haben, wenn sie Rutheniumtetroxydlösung dem Lichte aussetzten oder einfach erhitzten, eigentlich auch nur Reduktionsprodukte des Tetroxyds waren, deren Reduktion durch Korkpfropfen, eingefallenen Staub u. dergl. bewirkt worden sein mag.

Beim ersten Versuch erhitzte ich das Oxydhydrat im Sauerstoffstrome 4 Stunden lang mit dem Mikrobrenner und ebenso lang mit dem Bunsenbrenner.

Das Ergebnis der Analyse war:

0,1320 gr Sbst.: 0,1011 gr Ru = 76,59% Ru.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde mit dem Mikrobrenner 1½ Stunden lang erhitzt und durch die Analyse festgestellt:

0,1625 gr Sbst.: 0,1240 gr Ru = 76,31% Ru.

Schliesslich erhitzte ich das Reduktionsprodukt 3 Stunden an der Luft und erhielt ein dunkelblaues Pulver, das nach der Analyse bei

0,2242 gr Sbst.: 0,1714 gr Ru = 76,45% Ru

aufwies. Aus den Analysen ergibt sich, dass man ein dem Rutheneoxyd am nächsten stehendes Produkt erhält, wenn man das Erhitzen sofort nach Eintreten der Gewichtskonstanz beendigt.

Ueber Ruthenioxydhydrat.

$Ru[OH]_3$.

Nach Claus[30]) bildet sich das Oxydhydrat $Ru(OH)_3$ sowohl aus Kaliumruthenat und Säuren — auf diese Bildungsweise werde ich an späterer Stelle noch zu sprechen kommen — als auch aus Ruthenichlorid und ätzenden Alkalien; er brachte jedoch für keine der beiden Be-

30) J. prakt. Chem. **79**, 41; Ann. **59**, 236; Bull. acad. Pétersb. **1**,97.

hauptungen Analysenbelege. F. Ransohoff[31]) der die Versuche von Claus wiederholte, konnte dessen Annahme bestätigen. G. Leuchs[32]) aber, der ebenfalls versuchte, das Oxydhydrat aus Ruthenichlorid und Alkalien herzustellen, kam zu anderen Ergebnissen. Trotz zahlreicher Analysen konnte er keine einheitlichen Resultate erzielen. Die Werte für Ruthenium schwankten zwischen 57,29% und 65,92%, während sich der Berechnung nach 66,60% ergeben müssten. G. Leuchs kam deshalb zu der Ansicht, dass kein Ruthenioxydhydrat entstünde, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von niedrigeren Oxyden; doch gibt er auch die Möglichkeit zu, dass die Wasserbestimmungen die Resultate beeinflusst haben mögen. Bei einer Wiederaufnahme dieser Untersuchungen von meiner Seite richtete ich daher das Hauptaugenmerk auf den Rutheniumgehalt und bestimmte den Wassergehalt, falls ich nicht ganz darauf Verzicht leistete, nur indirekt aus der Gewichtsabnahme des Produkts beim Erhitzen im Kohlensäurestrom.

Meine Versuche führte ich folgendermassen aus: Die Ruthenichloridlösung wurde mit verdünnter reinster Natronlauge versetzt; es fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der sich auf dem Wasserbade gut zusammenballte, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar wurde und eine schwach grünliche Farbe annahm. Der Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser entweder direkt oder nach Falcos Methode ausgewaschen.

Zu diesem Zweck wurde der Trichter, auf dem sich der Niederschlag befand, abgesprengt und in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gehängt. Das Wasser wurde täglich mehrmals erneuert.

Um den Niederschlag schneller von dem hartnäckig zurückbleibenden Alkali zu befreien, neutralisierte ich nach

31) Diss. Erlangen (1905).
32) Diss. Erlangen (1909).

dem Ausfällen des Produkts mit Salzsäure und wusch solange aus, bis sich mit Silbernitrat keine Trübung mehr zeigte. Leider aber machte ich die Beobachtung, dass auch die Alkalichloride von dem Niederschlag äusserst hartnäckig zurückgehalten werden.

Im Folgenden seien die Analysen angeführt, mit den entsprechenden Bemerkungen versehen:

Analyse 1.

Der Niederschlag wurde einigemale mit heissem Wasser ausgewaschen und dann, wegen Verzichts auf eine Wasserbestimmung, nur an der Luft getrocknet. Das Wasser des Hydrats wurde hierauf durch Erhitzen im Kohlensäurestrom ausgetrieben und das entstandene Oxyd auf seinen Rutheniumgehalt untersucht.

0,1096 gr Sbst.: 0,0853 gr Ru = 77,83% Ru.

Für das wasserfreie Produkt Ru_2O_3 berechnen sich 80,91%. Das Resultat fiel also um 3,08% zu niedrig aus.

Zur

Analyse 2

stellte ich mir eine neue Menge des Oxydhydrats her. Das Produkt wurde $2^1/_2$ Tage nach Falcos Methode ausgewaschen, ebenfalls nur an Luft getrocknet und der Wassergehalt nicht bestimmt.

0,0904 gr Sbst.: 0,0698 gr Ru = 77,21% Ru.

Es ergab sich demnach zwischen dem gefundenen und dem theoretischen Werte eine Differenz von 3,70 %.

Analyse 3.

Neu hergestellte Substanz wurde 25 Tage ausgewaschen und nur an der Luft getrocknet, hierauf das Wasser ausgetrieben und das gebildete Oxyd auf seinen Rutheniumgehalt untersucht. Es gaben

0,0664 gr Sbst.: 0,0556 gr Ru = 83,73% Ru,

mithin ein Mehr von 2,82%.

Die aus den Analysen sich ergebenden Ruthenium-werte stimmen also weder unter sich, noch mit irgend welchen Formeln überein.

Von nun ab trocknete ich die Hydratniederschläge im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz, trieb dann das Wasser im Kohlensäurestrom aus und bestimmte so indirekt den Wassergehalt. Das erhaltene Oxyd wurde hierauf im Wasserstoffstrome reduziert und auf diese Weise der Rutheniumgehalt festgestellt.

Bei den vorhergehenden Versuchen bemerkte ich während des Abwiegens eine langsame Gewichtszunahme, ein Zeichen für den hygroskopischen Charakter des Produkts. Die kommenden Analysen wurden deshalb in einem tarierten Wägegläschen ausgeführt.

Analyse 4.

Die Auswaschung erfolgte 14 Tage lang, das Schiffchen wurde in ein tariertes Wägegläschen gestellt und im Exsikkator über Schwefelsäure 15 Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; den Wassergehalt bestimmte ich durch Gewichtsabnahme beim Erhitzen im Kohlensäurestrom. Nach der Berechnung aus $Ru(OH)_3$ hätte ich für Wasser 17,60%, für Ruthenium 66,60% erhalten sollen. Die Analyse aber ergab:

0,1219 gr Sbst.: 0,0217 gr H_2O, 0,0765 gr Ru
= 17,80% H_2O, 62,76 % Ru,

für Ruthenium also 3,84% zu wenig.

Analyse 5.

Substanz und Versuchsanordnung wie bei Analyse 4. Ich gelangte zu folgenden Zahlen:

0,1571 gr Sbst.: 0,0280 gr H_2O, 0,0988 gr Ru
= 17,82% H_2O, 62,89% Ru.

Die Resultate stimmen mit denen der Analyse 4 überein; während sich der Wassergehalt wieder mit dem berechneten deckt, weicht der Rutheniumgehalt um 3,71% ab.

Analyse 6.

Die neu hergestellte Substanz wurde 29 Tage lang ausgewaschen, zuerst an der Luft und dann im Schwefelsäureexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analysenresultate waren:

0,1021 gr Sbst.: 0,0187 gr H_2O, 0,0707 gr Ru
= 18,32% H_2O, 69,25% Ru,

und demnach erwies sich der Rutheniumgehalt um 2,65% höher als der berechnete.

Analyse 7.

Substanz und Ausführung wieder wie bei Analyse 5. Die Resultate weichen sowohl von den Ergebnissen des vorigen Versuchs als auch von den theoretischen Werten ganz auffällig ab und trotz aller Bemühungen war es unmöglich, eine Erklärung für diese Erscheinung zu finden.

0,0825 gr Sbst.: 0,0252 gr H_2O, 0,0411 gr Ru
= 30,55% H_2O, 49,82% Ru.

Bei keinem Versuch war es also gelungen, ein Produkt von der Zusammensetzung $Ru(OH)_3$ zu erhalten. Das entstandene Oxyd war auffallender Weise bei einzelnen Analysen auch nicht einheitlich gefärbt, sondern zeigte braune und schwarze Stellen, was darauf hindeutet, dass sich das Produkt beim Wasseraustreiben wahrscheinlich durch teilweise Abgabe des Sauerstoffs verändert. Wenn es nun auch möglich wäre, dass dieser Umstand die indirekt ausgeführten Wasserbestimmungen beeinträchtigt, so muss ein Einfluss auf die Rutheniumwerte für ausgeschlossen erachtet werden, da ich bei den letzten Analysen den Rutheniumgehalt aus dem zur Gewichtskonstanz getrockneten Hydrat $Ru(OH)_3$ und nicht aus dem nach dem Wasseraustritt sich bildenden Oxyde feststellte. Meine Versuche zeigten aber gerade das Gegenteil. Während die Resultate für Wasser mit der Theorie übereinstimmten, deckte sich kein einziger Wert von Ruthenium mit dem berechneten, wobei ich bemerken will,

dass auch die von mir ausgeführten Alkalibestimmungen keine Erklärung für die abweichenden Resultate ergaben.

Ich komme daher mit G. Leuchs zu dem Schluss, dass es unmöglich ist, beim Versetzen von Ruthenichlorid mit Alkalien das Oxydhydrat $Ru(OH)_3$ rein zu erhalten. Wenn es F. Ransohoff dennoch bekam, so war dies eben ein Zufall, der umso mehr als ein solcher zu betrachten ist, als Ransohoff nur zwei Analysen ausführte und noch dazu von ein und derselben Substanz.

Die Reduktionsprodukte des Kaliumruthenats mittels Alkohols und Salpetersäure.

Die Darstellung des Kaliumruthenats durch Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter wurde schon beim Destillationsprozess des Rutheniumtetroxyds besprochen. Es erübrigt also nur noch einiges über seine Eigenschaften vorauszuschicken.

Kaliumruthenat ist das Kaliumsalz der noch nicht erhaltenen Säure H_2RuO_4, welcher das hypothetische Anhydrid RuO_3 zu Grunde liegen würde. Es löst sich leicht mit orangegelber Farbe unter starker Erwärmung im Wasser, ist sehr hygroskopisch und leicht zersetzlich, besonders organischen Substanzen gegenüber. Mit einem Ueberschuss von Wasser färbt sich die Kaliumruthenatlösung dunkelgrün, es bildet sich $KRuO_4$, dem die hpothetische Säure $HRuO_4$ und das Anhydrid Ru_2O_7 entspricht. Dasselbe ist jedoch äusserst unbeständig und zersetzt sich bald zu einem schwarzen Oxyd. Bei Einwirkung von Chlor bildet sich ebenfalls zunächst $KRuO_4$, das dann jedoch zum grössten Teil in Rutheniumtetroxyd übergeführt wird.

Durch Alkohol oder irgend welche Säure wird Kaliumruthenat unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags reduziert. Und zwar behauptete Claus, dass

mit Salpetersäure und auch mit Alkohol Ruthenioxydhydrat $Ru(OH)_3$ entstehe, während Joly und Debray jedoch glaubten, dass dem Niederschlag die Zusammensetzung $Ru_2O_5, 2H_2O$ zukomme. Belege für ihre Behauptungen führen weder Joly und Debray noch Claus an.

Claus hatte zwar seinen mit Salpetersäure erhaltenen Niederschlag analysiert und Resultate erhalten, die es glaubhaft machten, dass dieses Oxyd $RuO_2, 2H_2O$ sei. Allein er hielt es für wahrscheinlich, dass beim Glühen im Kohlensäurestrom Oxydul in Oxyd verwandelt wird und nachdem er später das Oxydhydrat $Ru(OH)_3$ auf anderem Wege erhalten hatte, neigte er der Ansicht zu, dass auch aus Kaliumruthenat und Salpetersäure $Ru(OH)_3$ entstehe.

Als F. Ransohoff und G. Leuchs die Zersetzungsprodukte eingehenden Untersuchungen unterwarfen, fanden sie, dass dieselben weder einen Rutheniumgehalt von 63,68% noch einen solchen von 66,60% besitzen, wie sich aus $Ru_2O_5, 2H_2O$ und $Ru(OH)_3$ ergeben müsste. Sowohl bei Alkohol- als auch Salpetersäurefällung entstanden keine gut definierten Verbindungen.

Da meine Vorgänger vermuteten, dass auch hier wieder die Resultate wahrscheinlich durch die Wasserbestimmungen getrübt würden, verzichtete ich ganz auf dieselben, trieb das Wasser im Kohlendioxydstrom aus und prüfte die wasserfreien Oxyde auf ihre Zusammensetzung.

Im Folgenden seien Darstellung und Behandlung der Oxydhydrate angeführt:

1. Produkte, die bei der Reduktion des Kaliumruthenats mittels Alkohols entstehen.

Ich löste Kaliumruthenat in Wasser und filtrierte die Lösung, da schon Filtrierpapier zersetzend wirkt, durch Glaswolle. Als ich mich überzeugt hatte, dass die Flüssigkeit klar ablief, liess ich sie sofort in Alkohol ein-

laufen, wodurch ebenfalls einer Zersetzung des Ruthenats vorgebeugt wurde. Zur Reduktion genügen einige Tropfen Alkohol und die Reduktion verläuft, einmal eingeleitet, quantitativ.

Der entstandene schwarze Niederschlag setzt sich auf dem Wasserbade ab und kann gut filtriert werden. Das Filtrat ist schwach schwarzgelb gefärbt, was wohl auf kolloidal gelöstes Oxyd zurückzuführen ist. Das Produkt ist selbstverständlich noch mit überschüssigem Alkali verunreinigt und ich wusch es daher mehrere Tage nach Falcos Methode aus. Nachdem ich den Niederschlag an der Luft getrocknet hatte, wurde er durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von seinem Wasser befreit und das gebildete Oxyd im Wasserstoffstrom reduziert.

Einige meiner Analysen, die unter allen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, zeitigten folgende Zahlen:

Angewandte gr Substanz	Gefundene gr Ru	Gefundene % Ru	Zeit des Auswaschens
0,1294	0,0981	75,81	2 Tage
0,1151	0,0897	77,93	14 „
0,1117	0,0999	89,44	3 „

Wie diese wechselnden Werte bezeugen, schien es ausgeschlossen, dass es sich um Produkte von konstanter Zusammensetzung handle. Dieselbe Vermutung drängte sich mir anfangs auf, als ich

2. die Produkte, die bei der Reduktion des Kaliumruthenats mittels Salpetersäure entstehen,

einer eingehenden Untersuchung unterwarf. Beim Neutralisieren einer klar filtrierten Kaliumruthenatlösung mit Salpetersäure entstand unter heftiger Entwicklung von Rutheniumtetroxyd ein schwarzer Niederschlag, der sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade leicht filtrieren liess. Er wurde in der gleichen Weise, wie der mit Al-

kohol erzeugte untersucht und lieferte bei der Analyse von der Theorie sowohl für $Ru(OH)_3$ als auch $Ru_2O_5, 2H_2O$ ganz abweichende Werte.

Gefunden wurde:

0,1062 gr Sbst.: 0,0810 gr Ru = 76,27% Ru,

0,3162 gr Sbst.: 0,2491 gr Ru = 78,78% Ru,

wobei der Niederschlag bei der ersten Analyse 5 Tage, bei der zweiten 14 Tage lang ausgewaschen wurde.

Nun deutete schon die erste Analyse auf eine Zersetzung des Produkts beim Glühen im Kohlensäurestrom hin, da dasselbe äusserst schwer zur Gewichtskonstanz zu bringen war; die zweite liess diese Zersetzung offensichtlich erkennen an dem Auftreten von silberweissen Blättchen metallischen Rutheniums, welcher Erscheinung ich bereits bei der Reduktion von Tetroxyd mittels Alkohols begegnete.

Es ist also wohl möglich, dass die Reduktionsprodukte des Kaliumruthenats mittels Alkohols als auch Salpetersäure nicht von konstanter Zusammensetzung sind, sondern aus Oxydgemischen bestehen; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass die Niederschläge eine konstante Zusammensetzung besitzen, aber infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit beim Erhitzen im Kohlensäurestrom nur verschiedene Resultate zeitigen.

Zusammenfassung.

Bei meiner Arbeit handelte es sich hauptsächlich darum, das Verhalten des Rutheniums beim Glühen an der Luft und im Sauerstoffstrome zu studieren, die Bildung des Rutheneoxyds aus Ruthenisulfat endgültig zu beweisen und daraufhin zu untersuchen, ob es sich als Ausgangsmaterial zu einer Atomgewichtsbestimmung eigne. Weiterhin hatte ich die Oxydhydrate zu analysieren, die beim Versetzen von Ruthenichlorid mit Alkali und bei der Reduktion von Rutheniumtetroxyd sowie von Kaliumruthenat entstehen und bei meinen Vorgängern die verschiedensten Resultate lieferten.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen haben die gestellte Aufgabe vollkommen gerechtfertigt. Besonders ist mir dadurch, dass ich die einzelnen Verbindungen in möglichst verschiedener Weise herstellte, gelungen, eine Deutung der sich so widersprechenden Resultate von Claus, den französischen Forschern Debray, Déville und Joly, sowie Ransohoff und Leuchs gefunden zu haben.

Kurz zusammengefasst ergab meine Arbeit Folgendes:

Beim Erhitzen von Ruthenium im Luft- und Sauerstoffstrom ist die Aufnahme von Sauerstoff abhängig von der Höhe der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto grösser die Sauerstoffaufnahme, doch erhält man bei jedesmaliger Anwendung des Luftgebläses, also selbst bei gleich hoher Temperatur, noch Produkte von ver-

schieden hohem Sauerstoffgehalt, je nachdem man das fein gepulverte Metall in einem Platin-, oder Quarztiegel, in einem einfachen oder doppelten Porzellantiegel glüht und auf diese Weise die Temperatur herabmindert. So entsteht beim Glühen im doppelten Porzellantiegel vor dem Gebläse sowohl an der Luft wie in Sauerstoff Ruthenioxyd Ru_2O_3. Man kann aber deshalb mit Claus nicht behaupten, dass bei diesem Prozess kurzweg Ruthenioxyd entstehe; denn wie schon erwähnt, ändert sich die Sauerstoffaufnahme mit der Temperatur.

Doch gelingt es nie beim Erhitzen an der Luft vor dem Gebläse selbst unter Anwendung eines einfachen Platintiegels zum Rutheneoxyd zu kommen. Es bilden sich immer nur dem RuO_2 nahe stehende Oxyde. Im Sauerstoffstrome aber erhält man unter gleichen Bedingungen ein Oxyd, das sich seiner Zusammensetzung nach vollkommen mit dem Rutheneoxyd deckt und sich von diesem nur durch seine dunkelblaue Farbe unterscheidet.

Meine Versuche haben also dargelegt, dass im Sauerstoffstrome zwar RuO_2 sich bilden kann, wie Debray und Joly annehmen, die beiden Forscher aber dennoch kein Recht besitzen, das Claus'sche Ruthenioxyd deshalb in Abrede zu stellen.[33])

Dass ein Entstehen von Rutheneoxyd beim Glühen von Ruthenium an der Luft ausgeschlossen ist, habe ich nachgewiesen, indem ich umgekehrt von RuO_2 ausging und dasselbe an der Luft glühte: Das anfangs amorphe Produkt wurde kristallinisch und veränderte sich in seiner Zusammensetzung, der Rutheniumgehalt nahm zu. Im Gegensatz hiezu lässt die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung von Rutheneoxyd beim Glühen im Sauer-

---

33) Es wäre nun interessant zu messen, bei welcher bestimmten Temperaturhöhe die Oxyde Ru_2O_3 und RuO_2 entstehen, wozu mir leider die erforderlichen Instrumente nicht zur Verfügung standen.

stoffstrom die Möglichkeit erkennen, dass man vom metallischen Ruthenium zum RuO_2 gelangen kann, falls man jenes eben im Sauerstoffstrom erhitzt.

Beim Glühen von Ruthenium bildet sich auch flüchtiges Rutheniumtetroxyd, das sich teilweise an den kälteren Wänden des Tiegels wieder in niedrigere Oxyde zerlegt und dadurch den Beschlag an denselben hervorruft. Das Entstehen von Tetroxyd ist am Geruch erkenntlich und verursacht die Kristallisation der Oxyde und die Gewichtsabnahme, die sich konstatieren lässt, wenn keine Sauerstoffaufnahme mehr stattfindet.

Vollkommen reines Rutheneoxyd lässt sich nur nach der Claus'schen Methode bereiten durch Erhitzen von Ruthenisulfat. Die auf diese Weise hergestellte Verbindung eignet sich wegen seiner mit der Theorie vortrefflich übereinstimmenden Zusammensetzung sehr gut als Ausgangsprodukt zu einer Atomgewichtsbestimmung für Ruthenium. Die Darstellung des Rutheneoxyds auf dem von Debray und Joly vorgeschlagenen Wege durch Erwärmen der Hydrate $Ru_2O_5, 2H_2O$ und $Ru_4O_9, 2H_2O$ war unmöglich, nachdem es mir ebenso wenig wie G. Leuchs gelungen ist, diese Oxydhydrate zu gewinnen, weder dadurch, dass ich eine wässerige Lösung von Tetroxyd erhitzte, noch dadurch, dass ich eine solche dem Lichte aussetzte. Wohl aber erhielt ich ein dem Rutheneoxyd sehr nahe stehendes Produkt, wenn ich das Reduktionsprodukt von Tetroxyd mittels Alkohols an der Luft oder besser im Sauerstoffstrome erhitzte.

Was das Ruthenioxyd Ru_2O_3 anbelangt, so habe ich schon oben dargelegt, dass sich dasselbe beim Glühen von metallischem Ruthenium bei nicht zu hoher Temperatur bildet.

Durch zahlreiche Untersuchungen aber konnte ich endgültig die Unmöglichkeit der Herstellung des Ruthenioxyds aus den Hydraten nachweisen, die entstehen

beim Versetzen von Ruthenichlorid mit Alkali, bei der Reduktion von Tetroxyd mittels Alkohols und von Kaliumruthenat mittels Alkohols oder Säuren. Dies mag nun daran liegen, dass diese Produkte teils sehr labil sind und sich schon beim Austreiben des Wassers im Kohlensäurestrom zersetzen oder daran, dass dieselben überhaupt keine bestimmte Zusammensetzung besitzen, sondern vielmehr aus Oxydgemischen bestehen.

Ausser den Oxyden RuO_2 und Ru_2O_3 stellte ich noch das Rutheniumtetroxyd her. Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung irgend eines Oxydationsmittels auf Kaliumruthenat, als solches wandte ich Chlor an.

Die beiden Oxyde RuO_3 und Ru_2O_7 schliesslich gewann ich in Form ihrer Kalisalze; das erstere durch Zusammenschmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter im Verhältnis 4 : 33 : 4; das letztere durch gemässigte Einwirkung von Chlor auf Kaliumruthenat.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Gutbier, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das Wohlwollen und Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Wiessmann, evangelischen Glaubens, bayerischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 26. Februar 1888 zu Fürth i. B. als Sohn der verstorbenen Fabrikanteneheleute Franz und Marie Wiessmann, geb. Hauff.

In meiner Vaterstadt besuchte ich die Volks- und Realschule und trat dann an die Industrieschule zu Nürnberg über. Nach Absolvierung derselben im Jahre 1907 bezog ich die Universität Erlangen, um mich dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften zu widmen. Zwei Jahre später legte ich an der Oberrealschule zu Kaiserslautern das Abiturium ab und im Oktober 1910 unterzog ich mich der Prüfung für das Lehramt in Chemie.